Addition
von Zimmtester an Benzylcyanid und von Zimmtester an Fluoren

und

Kondensation von p-Toluylaldehyd mit Brenztraubensäure

Von

Dr. Friedrich Wilhelm Gaertner.

1906

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545315_0056

Addition
von Zimmtester an Benzylcyanid und von Zimmtester an Fluoren

und

Kondensation von p-Toluylaldehyd mit Brenztraubensäure

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Friedrich Wilhelm Gaertner

aus Peterswaldau (Preuß. Schlesien).

Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei.

1906

Meinen lieben Eltern

in bleibender Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Professor Dr. E. Erlenmeyer zu Straßburg i. Els. hergestellt.

Es sei mir auch an dieser Stelle vergönnt, meinem verehrten Lehrer Herrn Professor Dr. E. Erlenmeyer, für seine gütige Anregung und Unterstützung, sowie Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki für sein mir gezeigtes Wohlwollen meinen besten Dank auszusprechen.

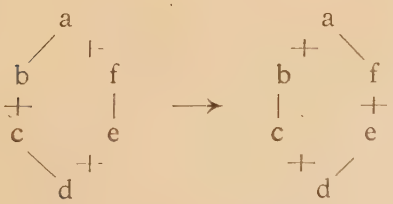
THEORETISCHER TEIL.

I. ABSCHNITT.

Addition von Zimmtester an Benzylcyanid und von Zimmtester an Fluoren.

In seiner Abhandlung « Über die Addition von Wasserstoff und anderen einfachen Molekülen an ungesättigte Verbindungen » hat Erlenmeyer jr. [1] festgestellt, daß sich die bis jetzt bekannt gewordenen Reaktionen auf die zwei Schemata :

und

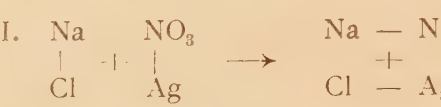


zurückführen lassen.

[1] Liebig's Annalen **316,** 43.

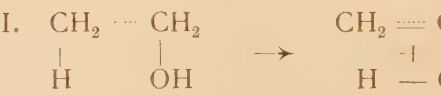
Bei weitem die meisten Reaktionen verlaufen, in die einzelnen Phasen zerlegt, nach dem ersten Schema.

Nicht nur die Reaktionen des doppelten Austausches, wie :



verlaufen nach diesem Schema, sondern auch alle Additions- und Abspaltungs-Reaktionen, z. B.

oder



wobei die für die Reaktion nicht in Betracht kommenden Bindungen punktiert geschrieben sind.

Die drei hier angeführten Reaktionsweisen lassen sich in der folgenden Weise unterscheiden :

Bei der ersten Reaktion bilden sich durch Aufeinanderwirkung zweier Moleküle zwei neue Moleküle.

Bei der zweiten Reaktion entsteht durch Aufeinwirkung zweier Moleküle ein neues.

Und bei der dritten endlich entstehen aus einem Molekül durch intramolekulare Reaktion zwei neue.

Von größter Wichtigkeit für die organische Chemie ist die zweite Reaktionsweise, da es bei ihr gelingt, ein Molekül von bestimmter Größe durch Reaktion mit einem andern Molekül um einen bestimmten Betrag zu vergrößern, d. h. man gelangt durch sie von niedriger molekularen Verbindungen direkt zu höher molekularen.

Aber auch die dritte Reaktionsweise ist für die organische Chemie von großer Wichtigkeit.

In vielen Fällen macht die Reaktionsweise III den Effekt, der Reaktionsweise II wieder rückgängig. Dies findet z. B. statt bei der Hydrat- und Anhydridbildung zweisäuriger Basen in der anorganischen Chemie, z. B.

In anderen Fällen aber, und dies ist von besonderer Wichtigkeit für die organische Chemie, kann man auf die Reaktion II eine Reaktion III folgen lassen, ohne daß das ursprüngliche Produkt zurückgebildet wird, vielmehr unter Bildung einer neuen Verbindung. Die Voraussetzung ist hierbei nur, daß die Reaktion III verschiedenartig verlaufen kann, was bei dem Beispiel :

nicht der Fall ist.

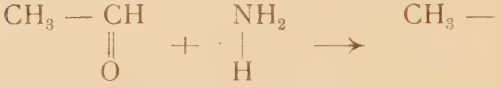
Ein verschiedenartiger Verlauf ist aber möglich und wird des öfteren beobachtet in dem folgenden Falle :

Nach II :

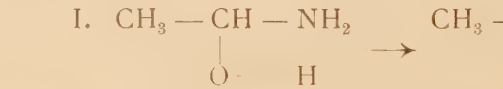
Reaktion III dagegen kann verlaufen :

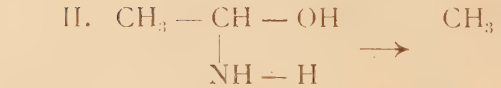
oder :

Ganz ähnlich gelingt es, an den Aldehyd Ammoniak zu addieren, entsprechend der Reaktionsweise II :



Das Aldehyd-Ammoniak kann aber dann entsprechend der Reaktionsweise III sowohl Ammoniak, als auch Wasser verlieren :





Durch diese Reaktion gelingt es also, O gegen N und C auszutauschen.

Man sieht leicht, daß sowohl bei Reaktionsweise II, wie bei Reaktionsweise III stets gleichartig konstituierte Gruppen gebildet werden, und daß alle Vorgänge nach Reaktionsweise II der Hydratbildung, und alle Vorgänge nach Reaktionsweise III der Anhydridbildung an die Seite gestellt werden können. Der Unterschied beruht darauf,

daß bei der Hydratbildung und Anhydridbildung Wasser resp. OH addiert und wieder abgespalten wird, während bei den andern Prozessen statt Wasser resp. OH, HC ≡, HN = addiert und abgespalten wird.

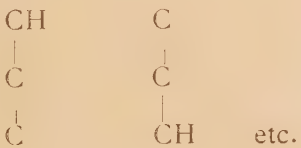
Bereits im Jahre 1891 hat Erlenmeyer jr. in seiner Habilitationsschrift auf die Analogie von C, N, O in analoger Bindung aufmerksam gemacht.

Diese Analogie läßt sich sowohl bei den Gruppen O—H, auch bei H—Cl, ferner bei H—C≡ und H—N =, als besonders bei den unsättigten Gruppen, wie C = O, C = N, C = C etc. etc., verfolgen.

In den Gruppen H — O —, H — Cl, H — C ≡ und H — N = tritt die Fähigkeit auf, H gegen Metalle auszutauschen, oder die Fähigkeit, sich an die Gruppen der zweiten Kategorie: an die ungesättigten Gruppen, zu addieren, in der Art, daß sich der Wasserstoff mit dem einen, die Sauerstoff-, Chlor-, Kohlenstoff- und Stickstoff-Atome mit dem anderen der doppelt gebundenen Atome verbindet.

Diese letzte Reaktion kann sowohl dimolekular erfolgen, indem das eine Molekül den zu addierenden Teil H — O —, H — Cl, H — C≡ und H — N =, und ein anderes Molekül die ungesättigte Gruppe liefert. Sie kann aber auch monomolekular verlaufen, indem ein und dasselbe Molekül beide Gruppen enthält, welche dann intramolekular in Reaktion treten.

Die letztere Reaktionsweise umfaßt eine große Reihe sogenannter Umlagerungen, z. B.



Außerdem, daß diese Gruppen, wenn sie in einem Molekül enthalten sind, intramolekular reagieren können, ist aber noch weiter der Einfluß zu erwähnen, den die Gruppen der ersten und zweiten Art, wenn sie in einem Molekül vereinigt sind, aufeinander ausüben. Aus den Zusammenstellungen von Erlenmeyer ergibt sich, daß ungesättigte Gruppen in Verbindung mit den Wasserstoff-Gruppen, deren Wasserstoffatome außerordentlich beweglich machen, was sich einerseits durch die Bildung von Metallverbindungen, andererseits durch die Bildung von Additions-Produkten zeigen läßt. Es sei in dieser Hinsicht an die große Reaktionsfähigkeit der CH_2-Gruppe im Acetessigester und Malonester, Glutaconester, im Benzylcyanid, Cyklopentadien etc. erinnert.

Die Additionsfähigkeit ist untersucht gegenüber einer Reihe von Verbindungen, welche die C = O-Gruppe enthalten. Es hat sich nun aber gezeigt, daß einige dieser Verbindungen auch mit der Gruppe C = C zu reagieren im Stande sind, so der Malonester, Acetessigester und das Benzylcyanid.

Der Unterschied zwischen beiden Reaktionen beruht aber darauf, daß bei der Addition an die Gruppen C = O das Produkt der ersten Phase

in zweiter Phase Wasser abspaltet, während bei der C = C-Gruppe das Produkt der ersten Phase, das dem Aldolcondensationsprodukt entspricht, bestehen bleibt:

Wenn auch hier die zweite Phase realisierbar wäre, so müßte entstehen :

d. h. wie im ersten Falle der doppelt gebundene Sauerstoff gegen doppelt gebundenen Kohlenstoff substituiert wird, so würde hier ein doppelt gebundenes Kohlenstoffatom durch ein anderes ersetzt, beziehungsweise vertreten.

Fälle dieser Art sind nicht bekannt, da eben die einmal in Verbindung getretenen Kohlenstoff-Atome viel zu schwer auseinandergehen. Aber nicht nur schematisch entsprechen diese Additions-Reaktionen von $C = H_2$ an $C = O$ denen von CH_2 an $C = C$, sondern auch in Bezug auf die Reaktionsbedingungen, insofern beide Reaktionen unter Anwendung derselben Mittel ausgeführt werden.

Die älteste der soeben beschriebenen Reaktionen ist die von Komnenos [1] beobachtete Addition von Malonsäureester an Aethylenmalonester. Im Jahre 1887 zeigte dann Michael [2], daß sich Natrium-Acetessigester und Natrium-Malonsäureester an Zimmtsäureester addieren lassen. Weitere Additionen dieser Art wurden später von Auwers [3], Bredt [4], Knoevenagel und Weißgerber [5] Vorländer [6] und Henze [7] beobachtet. Dabei wurde be-

[1] Liebig's Annalen **218,** 161; auch Claisen, Journal f. pr. Ch. **35,** 413.
[2] Journal f. pr. Chemie **35,** 349.
[3] B. XXIV, 317.
[4] B. XXVI, 436.
[5] B. XXVI, 436.
[6] B. XXVII, 2053.
[7] B. XXXIII, 906.

wiesen, daß sowohl die verschiedenartigsten ungesättigten Verbindungen, als auch die verschiedenartigsten Methylen-Verbindungen dieser Reaktion fähig sind.

Im Jahre 1900 zeigte Erlenmeyer jr.[1], daß sich Benzylcyanid in Gegenwart von Natrium-Äthylat an Zimmtester addiert, entgegen den Mitteilungen von Walther und Schickler[2], die angenommen hatten, daß Benzylcyanid mit Zimmtester in Kondensation trete.

Von Herrn Prof. Dr. Erlenmeyer jr. erhielt ich nun die Anregung, diese Addition von Benzylcyanid an Zimmtester einer genaueren Untersuchung zu unterziehen.

Zunächst konnte ich feststellen, daß die Anlagerung von Benzylcyanid sowohl durch Natriumäthylat-Lösung als auch durch Piperidin bewerkstelligt werden kann.

In beiden Fällen entsteht der von Erlenmeyer beschriebene Ester der Formel $C_{17}H_{19}O_2N$, dem a priori die beiden Strukturen zukommen können:

I. C_6H_5 C_6H_5
$CH - CH - CN$
CH_2
$COO.C_2H_5$

II. C_6H_5
CH_2 C_6H_5
$CH - CH - CN$
$COO.C_2H_5$.

Von diesen beiden Formeln hat, wie bereits Erlenmeyer angibt, die erste Formel die größere Wahrscheinlichkeit. Denn bei allen bisher beobachteten Additionen von Wasserstoffverbindungen an ungesättigte Säuren geht der Wasserstoff in die α-Stellung und der Rest in die β-Stellung.

[1] B. XXXIII, 2006.
[2] Journal f. pr. Chemie **55**, 347.

Es erschien nun von Wichtigkeit, für die Formel I, weiteres Beweismaterial beizubringen.

Durch Verseifung des Esters mit alkoholischem Natron auf dem Wasserbade entsteht ein saurer Körper der Formel

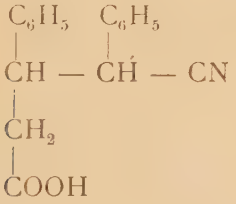
$$C_{17}H_{15}O_2N\ ,$$

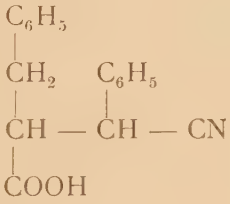
den bereits Walther und Schickler dargestellt haben, dem sie aber die Formel:

$$C_6H_5 - CH = CH - CO - CH(CN) - C_6H_5 + H_2O$$

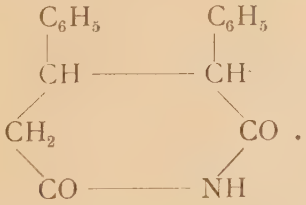
zuschrieben.

Diesem Körper können die folgenden Formeln zukommen:

I.


II.


Da die sauren Eigenschaften der Substanz nicht sehr stark ausgebildet sind, stellte Erlenmeyer noch als dritte die folgende Formel zur Diskussion:

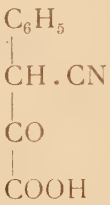


Hiernach stellte der Körper das Imid einer Diphenylglutarsäure vor. Die Berechtigung einer solchen Annahme

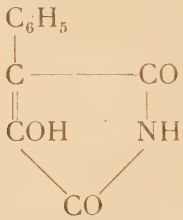
ergibt sich aus einer Beobachtung von Volhard [1], welcher fand, daß die durch Verseifung des zuerst von Erlenmeyer dargestellten Phenylcyanbrenztraubensäureesters gewonnenen Säure der Formel

$$C_{10}H_7O_3N$$

nicht die Konstitution :



besitzt, sondern die folgende :



Es handelte sich also zunächst darum, die Möglichkeit der Formel III zu beweisen oder zu widerlegen.

Unter der Voraussetzung, daß der Körper das Imid einer Dyphenylglutarsäure vorstellt, müßte man bei der Veresterung einen von dem ursprünglichen verschiedenen Ester erwarten.

Ich unterwarf daher den reinen Körper der Formel

$$C_{17}H_{15}O_2N,$$

[1] Liebig's Annalen **282**, 45.

der bei 162° schmilzt, der Veresterung mit Äthylalkohol und Salzsäure. Dabei ergab sich, daß der ursprüngliche Ester vom Schmelzpunkt 99° zurückgewonnen wurde.

Auf Grund dieses Versuches ist bewiesen, daß die Säure von der Formel

$$C_{17}H_{15}O_2N$$

tatsächlich eine Carbonsäure und nicht ein Imid vorstellt.

Die zweite Frage, die jetzt zu erledigen war, ist die nach der Stellung der Gruppe :

$$— CH — CN — C_6H_5 .$$

Dieselbe konnte entweder in α- oder β-Stellung eingetreten sein.

Auf Grund der Erfahrungen bei ähnlichen Additionen war es sehr viel wahrscheinlicher, daß die Gruppe :

$$— CH — CN — C_6H_5$$

in β-Stellung eingetreten war, daß also dem Ester die Formel :

I.
$$\begin{array}{l} C_6H_5 \quad C_6H_5 \\ | \quad\quad | \\ CH — CH — CN \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COO . C_2H_5 \end{array}$$

zukommt und nicht die Formel :

II.
$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \quad C_6H_5 \\ | \quad\quad | \\ CH — CH — CN \\ | \\ COO . C_2H_5 \end{array}$$

Ein Beweis für die Formel I läßt sich aus dem zweiten bei der Reaktion von Benzylcyanid mit Zimmtester von Erlenmeyer gewonnenen Produkte entnehmen, welchem die Formel

$$C_{28}H_{25}O_3N$$

zukommt, und welches mit Eisenchlorid eine Rotfärbung gibt.

Ein Körper der Formel :

$$C_{28}H_{25}O_3N$$

kann aus dem Ester :

$$C_{19}H_{19}O_2N$$

nur in der folgenden Weise entstehen :

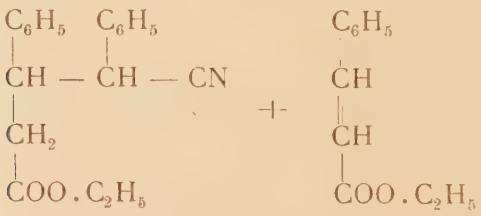
$$C_{19}H_{19}O_2N + C_6H_5 - CH = CH - COO.C_2H_5$$
$$= C_{28}H_{25}O_3N + C_2H_5OH \ ,$$

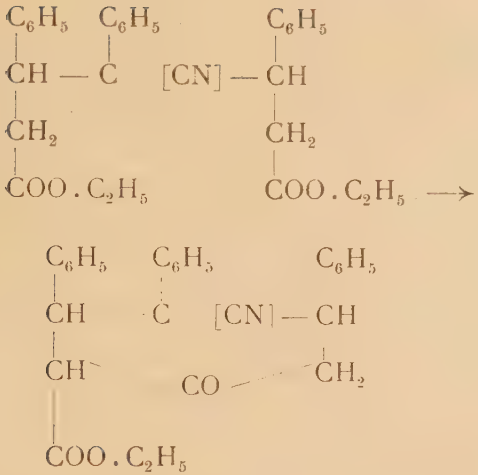
d. h. es hat eine Kondensation einer Carboxäthylgruppe mit einer CH_2-Gruppe stattgefunden, analog der Acetessigester-Bildung. Eine derartige Kondensation ist aber nur möglich, wenn eine CH_2-Gruppe in α-Stellung vorhanden ist. Dieser Bedingung genügt nur die Formel I.

Der Prozeß der Bildung des Körpers :

$$C_{28}H_{25}O_3N$$

ist offenbar wie folgt zu formulieren :

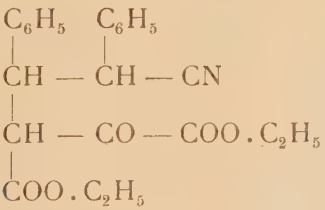




Wenngleich dieser Beweis schon genügend erscheint für die Konstitution des Esters

$$C_{19}H_{19}O_2N,$$

so versuchte ich doch noch auf einem anderen Wege, das Vorhandensein einer CH_2-Gruppe in α-Stellung zu beweisen, und zwar durch Kondensation des Esters mit Oxalsäureester, wobei ein substituierter Oxalessigester der Formel :



zu erwarten war.

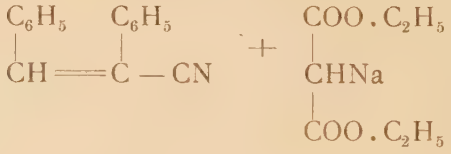
Bei der Kondensation von Oxalester mit dem Ester $C_{19}H_{19}O_2N$ mittels Natriumäthylat-Lösung findet in der Kälte keine Reaktion statt, auch beim Erwärmen verläuft

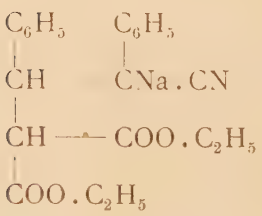
die Reaktion sehr träge, so daß nur ein sehr kleiner Teil der beiden Ester in Reaktion tritt. Neben sehr viel unverändertem Ester erhält man nur geringe Mengen eines Esters, der mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung gibt und sich mit Phenylhydrazin zu einem bei 176° schmelzenden Körper verbindet, dessen Menge jedoch zu gering war, um eine vollständige Untersuchung damit auszuführen.

Gleichwohl zeigt diese Reaktion, daß eine in α-Stellung befindliche CH_2-Gruppe vorhanden sein dürfte.

Weiter habe ich versucht, den Ester, resp. die dem Ester zu Grunde liegende Säure auf dem folgenden Wege synthetisch zu erhalten.

Ich stellte mir nach den Angaben von V. Meyer[1] das Cyanstilben her, durch Kondensation von Benzaldehyd und Benzylcyanid und versuchte, an diesen Körper Natrium-Malonsäureester zu addieren. Man konnte hierbei die folgende Reaktion erwarten :





Den Ester gedachte ich zu verseifen, aus der entstandenen Säure die eine Carboxylgruppe zu eliminieren

[1] Liebig's Annalen **250**, 156.

und so zu der Säure beziehungsweise zu dem Ester der Konstitution I (Seite 17) zu gelangen.

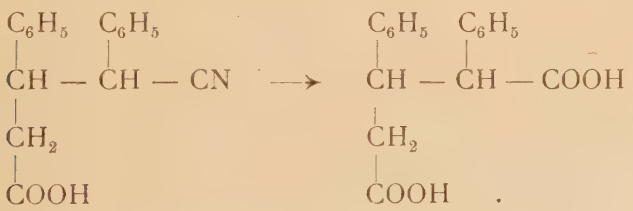
Die Versuche lehrten jedoch, daß sich Natrium-Malonsäureester weder in der Kälte noch in der Wärme an das Cyanstilben addiert.

Auch die Versuche, die Säure $C_{17}H_{15}O_2N$ nach der Perkin'schen Reaktion mit Benzaldehyd zu kondensieren führte zu ganz anderen Resultaten, auf die weiter unten eingegangen werden soll.

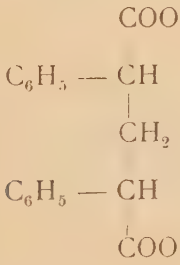
Von besonderer Wichtigkeit erschien es mir, aus der Säure :

$$C_{17}H_{15}O_2N$$

durch Verseifung der Cyan-Gruppe die zugehörige Diphenylglutarsäure herzustellen :



Nach der Theorie können 2 strukturisomere Diphenylglutarsäuren existieren, die eine, symmetrisch gebaut :



ist als α, α-Diphenylglutarsäure, die zweite, asymmetrisch :

$$\begin{array}{rl} & COOH \\ C_6H_5 — & CH \\ & \vert \\ C_6H_5 — & CH \\ & \vert \\ & CH_2 \\ & COOH \end{array} ,$$

ist als α, β-Diphenylglutarsäure zu bezeichnen.

Die erste wurde bereits von Zelinsky und Feldmann [1] aus Benzylcyanid und Methylenjodid dargestellt.

Die zweite mußte ich aus meiner Säure :

$$C_{17}H_{15}O_2N$$

erhalten.

Tatsächlich entstand diese Säure durch weitere Verseifung der Säure $C_{17}H_{15}O_2N$ wenn letztere mit Natronlauge so lange erhitzt wurde, bis keine Ammoniakentwickelung mehr stattfand.

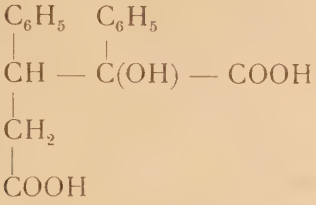
Außer der Säure selbst stellte ich zu ihrer Charakterisierung eine Reihe von Salzen : das Calcium-, Baryum-, und Strontiumsalz dar.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzt sich die Säure teilweise. Es war aber nicht möglich, ein Anhydrid zu fassen.

Ebenso blieben die Versuche, mit Hülfe von Essigsäure-Anhydrid zum Anhydrid der Diphenylglutarsäure zu gelangen, resultatlos : es wurde stets die unveränderte Säure zurückgewonnen.

[1] B. XXII, 3290.

Ferner versuchte ich, die Diphenylglutarsäure durch Oxydation in die Hydroxysäure :



überzuführen, welche dann unter Abspaltung von Ameisensäure, resp. CO die bekannte Desylessigsäure ergeben sollte, womit ein weiterer Beweis für die Konstitution der Diphenylglutarsäure erbracht gewesen wäre. Die Versuche zeigten jedoch, daß diese Abspaltung nicht in dem gewünschten Sinne und ohne Zersetzung des ganzen Produktes eintritt.

Bei der Darstellung der Säure :

$$C_{17}H_{15}O_2N\,.$$

ebenso auch bei den Versuchen, diese Säuren mit Benzaldehyd zu kondensieren, habe ich Beobachtungen gemacht, welche darauf hindeuten, daß die Säure unter bestimmten Bedingungen leicht in isomere und polymere Modifikationen überzugehen im Stande ist, über deren Natur die bisher angestellten Versuche noch nicht erlauben, ein sicheres Urteil zu fällen.

Erhitzt man bei der Verseifung des ursprünglichen Esters :

$$C_{19}H_{19}O_2N$$

mit alkoholischem Natron nur etwas zu lange, so erhält man bei der darauf folgenden Ausfällung durch Salzsäure statt der krystallinischen eine schmierige Abscheidung, die offenbar ein Gemisch von Substanzen darstellt.

Durch eine sehr mühevolle Reinigungsmethode konnte ich aus diesem Gemisch neben einer Säure vom Schmelzpunkt 162° eine Säure derselben Zusammensetzung erhalten, die bei 172° schmolz und, mit ersterer Säure gemischt, eine starke Depression des Schmelzpunktes zeigte.

Auch eine Probe der unreinen Substanz vom tieferen Schmelzpunkte (zwischen 128 und 155°) gab bei der Analyse Werte, die sich auf die Formel $C_{17}H_{15}O_2N$ berechnen ließen, so daß man nicht daran zweifeln kann, daß es sich hier um ein Gemisch isomerer Körper handelt.

Da die Säure

$$C_{17}H_{15}O_2N,$$

zwei asymmetrische Kohlenstoff-Atome enthält (siehe Konstitutionsformel Seite 23), so wäre in erster Linie an Stereo-Isomerie zu denken, umsomehr als es Fichter [1] gelungen ist, durch Erwärmen mit Natronlauge die Phenylparakonsäure in Iso-Phenylparakonsäure zu verwandeln.

Ferner erhielt ich bei den Versuchen, die Säure :

$$C_{17}H_{15}O_2N$$

mit Benzaldehyd zu kondensieren, zwei Substanzen, von denen die eine bei 134° konstant schmilzt, während die andere den konstanten Schmelzpunkt 236° zeigt.

Bei der Verbrennung der beiden Körper wurden gleichfalls Zahlen gefunden, die auf die Formel :

$$C_{17}H_{15}O_2N$$

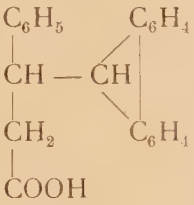
stimmten.

Da mir einstweilen keine sichere Methode zur Verfügung steht, die betreffenden Körper in größeren Mengen zu erhalten, mußte ich von einer weiteren Untersuchung in dieser Richtung hin Abstand nehmen.

[1] B. XXXIII, 1453.

Im Anschluß an diese Versuche habe ich nun andere Körper mit reaktionsfähigen CH_2-Gruppen an Zimmtester zu addieren versucht, so das Nitro-Methan und Fluoren.

Eine Addition von Nitro-Methan gelang nicht, wohl aber ließ sich das Fluoren an den Zimmtester addieren. Es wurde die Säure:



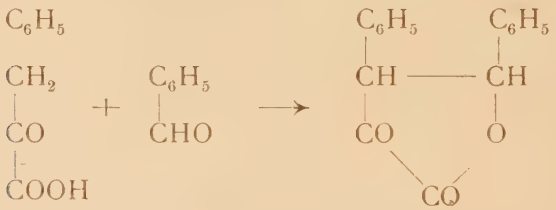
erhalten.

Weitere Untersuchungen in dieser Richtung werden im hiesigen Institut angestellt.

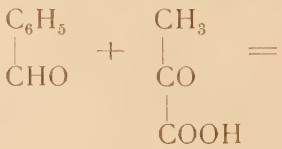
II. ABSCHNITT.

Kondensation von Brenztraubensäure mit p-Toluylaldehyd.

Durch die Untersuchungen von Erlenmeyer jr. [1] ist gezeigt worden, daß die Phenylbrenztraubensäure mit aromatischen Aldehyden unter Bildung von α-oxo-Lactonen zusammentritt, z. B.



Ganz anders aber verhält sich unter denselben Bedingungen die Brenztraubensäure, welche sich z. B. mit Benzaldehyd zu der Cinnamylameisensäure verbindet:



$$C_6H_5 - CH = CH - CO - COOH + H_2O \ .$$

[1] B. **27,** 2222; Liebig's Annalen **333,** 160.

Arbeitet man genau nach der Vorschrift von Claisen und Claparède [1], so erhält man eine ölige Säure der obigen Konstitution.

Ganz andere Resultate erhält man aber, wenn man nach der von Erlenmeyer jr. und Stirm [2] ausgearbeiteten Methode die Kondensation durch wässrige Natronlauge bewirkt.

Unter diesen Reaktionsbedingungen entsteht das Natriumsalz einer krystallinischen Cinnamylameisensäure, welche entsprechend ihrer Konstitution schwach gelb gefärbt ist.

Von besonderem Interesse erscheint die Reduktion dieser Säure. Während das Benzalaceton [3]:

$$C_6H_5 - CH = CH - CO - CH_3 ,$$

und die beiden Benzal-Lävulinsäuren [4], welche dieselbe Gruppe:

$$C_6H_5 - CH = CH - CO - .....$$

enthalten, wie die Cinnamylameisensäure, den Wasserstoff an der Kohlenstoffdoppelbindung aufnehmen:

$$C_6H_5 - CH = CH - CO - ..... + H_2 =$$
$$C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - CO - ,$$

verhält sich die Cinnamylameisensäure abweichend, indem sie den Wasserstoff nur an der CO-Gruppe aufnimmt, unter Bildung der von Fittig und Ginsberg [5] auf anderem Wege erhaltenen Phenyl-α-Oxyisocrotonsäure:

$$C_6H_5 - CH = CH - CHOH - COOH .$$

[1] B. XIV, 2472.
[2] B. XXXVI, 2527.
[3] B. XXIII, 1886 und XXIX, 375.
[4] Liebig's Annalen **258**, 129.
[5] Liebig's Annalen **299**, 1.

Von dieser Säure haben aber Fittig und Ginsberg gezeigt, daß auch bei weiterer Reduktion die Kohlenstoffdoppelbindung unangegriffen bleibt, indem vielmehr die HO-Gruppe eliminiert wird. unter Bildung der Phenyl-Isocrotonsäure.

Man hat also hier einen Weg, um sehr leicht zu den sonst schwer zugänglichen β, γ- ungesättigten α-Hydroxysäuren zu gelangen.

Diese Säuren beanspruchen ein besonderes Interesse, da sie, wie die Untersuchungen von Fittig[1] und Erlenmeyer jr.[2] festgestellt haben, durch Kochen mit Salzsäure leicht in die γ-Ketonsäuren verwandelt werden :

$$C_6H_5 - CH = CH - CHOH - COOH$$

$$C_6H_5 - CO - CH_2 - CH_2 - COOH$$

Wie die Untersuchungen im hiesigen Institut gezeigt haben, findet diese Umlagerung in der Weise statt, daß die β, γ- ungesättigte α-Hydroxysäure zuerst unter Wanderung von Hydroxyl von der α- nach der γ-Stellung und der Doppelbindung von der β, γ-Stellung nach der α, β-Stellung in die Säure :

$$C_6H_5 - CHOH - CH = CH - COOH$$

verwandelt wird, welche dann sofort in ein α, β-ungesättigtes Lacton übergeht :

$$C_6H_5 - \underset{\displaystyle O}{\underset{|}{CH}} - CH = \underset{\displaystyle CO}{\underset{|}{CH}} .$$

Beim längeren Erhitzen mit Säuren oder Alkalien geht dieses α, β-ungesättigte Lacton in das β, γ-ungesättigte Lacton über :

[1] Liebig's Annalen **299**, 1.
[2] B. **29**, 2585 ; **31**, 2224 ; **36**, 916.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - C = CH - CH_2 \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\quad O \;-\!-\!-\!-\; CO \end{array} ,$$

und dieses endlich wird in der bekannten Weise zu der γ-Ketonsäure aufgespalten.

Weiter erscheint noch die Tatsache von Interesse, daß dieselben β, γ-ungesättigten α-Hydroxysäuren beim Kochen mit verdünnter Natronlauge in die α-Ketonsäuren verwandelt werden.

Diese Reaktion ist durch die folgenden Formeln zu erklären :

$$C_6H_5 - CH = CH - CHOH - COOH$$

$$C_6H_5 - CH_2 - CH = COH - COOH$$

$$C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - CO - COOH \quad .$$

Auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Erlenmeyer jr. habe ich diese Reaktionen an einem neuen Beispiel untersucht.

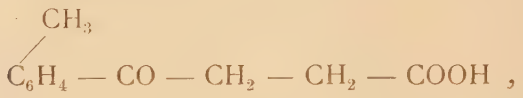
Ich kondensierte den p-Toluylaldehyd durch Natronlauge mit Brenztraubensäure und erhielt in prachtvollen, intensiv gelb gefärbten Krystallen die ungesättigte α-Ketonsäure :

$$\begin{array}{l} \quad CH_3 \\ \;\,/ \\ C_6H_4 - CH = CH - CO - COOH \end{array} ,$$

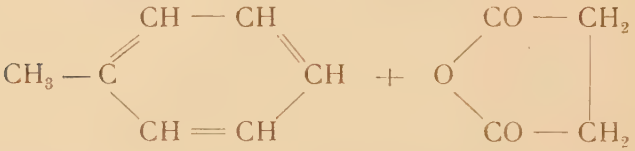
welche durch Darstellung des Hydrazons und des Dibromids genauer charakterisiert wurde.

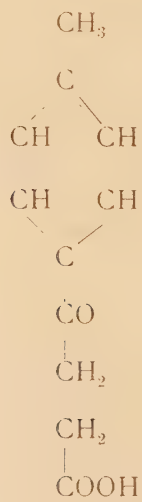
Durch Reduktion der Säure mit einem mässigen Überschuß von Natrium-Amalgam (von 4 %) erhielt ich daraus die gesuchte β, γ-ungesättigte α-Hydroxysäure in farblosen Krystallen.

Durch Erhitzen mit Salzsäure ließ sich dieselbe überführen in die γ-Ketonsäure der Formel :



welche sich auf Grund des Schmelzpunktes und der Analysen identisch erwies mit der von Claus[1] aus Toluol, Bernsteinsäureanhydrid und Aluminiumchlorid dargestellten Säure, so daß dadurch bewiesen ist, daß der Rest der Bernsteinsäure tatsächlich in der p-Stellung zur Methylgruppe in das Toluol eingetreten ist :

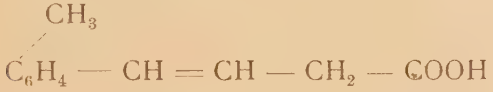




[1] B. XX, 1378.

Zwei Versuche zur Umwandlung der β, γ-ungesättigten Säure in die α-Ketonsäure, die vermittelst Natronlauge angestellt wurden, zeigten, daß sich die ungesättigte Säure nicht ohne Zersetzung mit verdünnter Natronlauge erhitzen läßt.

Endlich gelang es mir, die bei der Reduktion zuerst entstehende β, γ- ungesättigte α-Hydroxysäure durch weitere Reduktion in die sauerstoffärmere β, γ-ungesättigte Säure der Formel :



zu verwandeln.

EXPERIMENTELLER TEIL.

I. ABSCHNITT.

Addition von Zimmtester an Benzylcyanid und an Fluoren.

E. Erlenmeyer jr. kondensierte Zimmtester und Benzylcyanid mit festem Natriumäthylat.

Indem ich ebenfalls die molekularen Mengen anwandte, gelang es mir nach vielen Versuchen, unter sorgfältigster Berücksichtigung der Temperatur, die Addition von Zimmtester an Benzylcyanid durchzuführen mit:

a) Natriumäthylat in alkoholischer Lösung,

b) Piperidin.

a) Addition durch eine frisch bereitete Lösung von Natrium in absolutem Alkohol.

Zu 25 ccm trockenem absoluten Alkohol gibt man in sehr kleinen Portionen 3 g metallische Natrium. An das Gefäß, einem kleineren Erlenmeyer-Kolben von ca. 150—200 ccm Inhalt, ist ein Rückflußkugelkühler angeschlossen, dessen freies Ende mit einem Chlorcalciumrohr versehen ist. Die erkaltete Lösung gibt man in kleinen Portionen zu einem Gemisch von 30 g Zimmtester und 22 g Benzylcyanid, das sich in einem geräumigen Kolben befindet. Es tritt eine plötzliche, heftige Reaktion ein unter

großer Wärmeentwicklung. Man versieht den Kolben daher mit einem Rückflußkühler, der mit einem Chlorcalciumrohr versehen ist.

Der Kolben selbst wird ebenfalls tüchtig gekühlt.

Ist alles Natriumäthylat zugegeben, so überläßt man das Kondensationsprodukt sich selbst. Das zum Kühlen angewandte Eis wird durch einen konstanten Strom aus aus der Wasserleitung ersetzt. Indessen darf das Wasser nicht über 8° C. warm sein.

Beim Zugeben der Äthylat-Lösung trübte sich das wasserhelle, klare Gemisch des Zimmtesters und des Benzylcyanids. Es färbte sich dann allmählich gelb und wurde beim erneuten Zugeben der Äthylat-Portionen dunkler.

In demselben Maße, wie sich die Farbe des Reaktionsgemisches änderte, änderte sich auch sein Agregatzustand. Zuerst trat, wie erwähnt, eine Trübung ein, dann wurde das Produkt allmählich dickflüssig, bis es schließlich erstarrte. Die erstarrte Masse ist dunkel gefärbt, krystallinisch und zeigt an den Wänden des Gefäßes schöne, zuweilen recht große Krystall-Komplexe.

Nach 2 Tagen übergroß ich die feste Masse mit verdünnter Salzsäure und ließ so 12 Stunden offen stehen. Durch die Einwirkung der Salzsäure färbt sich das dunkle Produkt heller und war nach 12 Stunden in einen hellgelben Krystallbrei übergegangen. Man saugt scharf ab und gibt die beinahe trockene Masse in einen Stutzen, wo man sie mit verdünnter Salzsäure tüchtig durcharbeitet, bis das Filtrat beim Absaugen keine Öltröpfchen von nicht in Reaktion getretenem Zimmtester und Benzylcyanid mehr enthält.

Durch die Behandlung mit Salzsäure ist die Masse beinahe weiß geworden und hat nur noch einen schwachen Schein in's Gelbliche. Man muß sorgfältig darauf achten,

daß beim Durcharbeiten mit der verdünnten Salzsäure die Masse ganz fein zerrieben wird, so daß sich nach dem Absaugen keine Knötchen mehr vorfinden, die noch Natriumsalze enthalten, welche beim Reinigen des Esters Schwierigkeiten bereiten.

Die so erhaltene abgesaugte feine Masse wird nun mit Wasser gut gewaschen und getrocknet.

Die trockene Substanz wird aus wenig absolutem Alkohol umkristallisiert, aus dem sie in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 99° gewonnen wird.

Der so krystallisierte Körper zeigt die folgende Löslichkeit: In Äther, Eisessig, absol. Alkohol leicht löslich, in Benzol schwer löslich, in Wasser unlöslich.

Auf Grund der Löslichkeit und des Schmelzpunktes dürfte die Substanz identisch sein mit dem von Erlenmeyer dargestellten Ester von der Formel:

$$C_{19}H_{19}O_2N\ ,$$

der eine der beiden möglichen Strukturen haben kann:

I. C_6H_5 C_6H_5
| |
CH — CH — CN
|
CH_2
|
$COO.C_2H_5$

II. C_6H_6
|
CH_2 C_6H_5
| |
CH — CH — CN
|
$COO.C_2H_5$

b) Addition durch Piperidin.

Zu dem Gemisch von 5 g Zimmtester und 2,6 g Benzylcyanid gab ich 5 Tropfen Piperidin, verschloß den Reaktionskolben mit einem Chlorcalciumrohr und ließ die Mischung eine Stunde stehen. Dann erwärmte ich das Reaktionsgemisch am Rückflußkühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr im Wasserbade, das ich auf einer

Temperatur von 60° hielt. Nach dreistündigem Erwärmen brachte ich das Wasserbad zum Sieden und ließ den Kolben mit dem Reaktionsgemisch 5 Stunden in dem kochenden Wasser, worauf ich ihn mit dem Wasser erkalten ließ. Nachdem das Reaktionsgemisch über Nacht, etwa 15 Stunden, gestanden hatte, erwärmte ich wieder 3 Stunden lang auf 60° und 5 Stunden im siedenden Wasserbade, worauf ich ihn wieder erkalten und stehen ließ.

Nach ungefähr 14 Tagen, bei einigen Versuchen dauerte es nicht so lange, bei anderen noch etwas länger, hatten sich aus der rötlichen Lösung farblose Krystallnadeln abgeschieden, die nach dem Absaugen und einmaligen Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 99° zeigten. Die Lösungsverhältnisse sind dieselben wie bei dem unter *a)* beschriebenen Ester.

Diese Methode empfiehlt sich zur Gewinnung größerer Mengen des Esters nicht, weil die Ausbeute eine sehr viel schlechtere ist, als bei der unter *a)* beschriebenen Addition.

Verseifung des Esters $C_{19}H_{19}O_2N$ mit einem Molekül Natriumhydroxyd.

10 g Ester $C_{19}H_{19}O_2N$ erwärmt man mit einer Lösung von 0,7 g Natriumhydroxyd in 15 ccm Alkohol (von 95 %) auf dem Wasserbade auf eine Temperatur von 80° C.

Der Ester geht mit gelber Farbe in Lösung. Die Reaktion ist beendet, wenn eine abgekühlte Probe mit Wasser keine Fällung, beziehungsweise Trübung mehr gibt, was nach acht Minuten langem Erwärmen der Fall ist.

Man läßt langsam erkalten und versetzt das Ganze mit reichlich dem doppelten Volumen Wasser. Dann läßt man tropfenweise unter stetem Umrühren verdünnte

Salzsäure zufließen, bis kein neuer Niederschlag mehr ausfällt.

Beim Zugeben der Salzsäure entsteht zunächst eine Trübung, die allmählich die Flüssigkeit milchig erscheinen läßt, bis sich schließlich kleine Ballen bilden, die entweder zu Boden sinken oder an den Wänden des Gefässes haften.

Nach dem Absitzen des Niederschlages saugt man den Niederschlag ab und wäscht mit Wasser gut nach.

Nach dem Trocknen löst man den Körper in viel Benzol, aus dem er in feinen, filzigen Nadeln krystallisiert, die, getrocknet, den Schmelzpunkt 162° zeigen.

Der Körper ist in Äther, Chloroform, Eisessig, absol. Alkohol leicht, in Benzol schwer löslich. In Wasser ist er sehr schwer, fast gar nicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in einer pelzigen, schwammigen Schicht, die Boden und Wände des Gefässes bedeckt, aus.

Analyse :

0,3188 g Substanz lieferten
0,8979 g CO_2 und
0,1674 g H_2O.

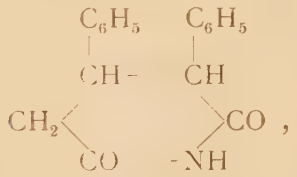
Gefunden :	Berechnet für $C_{17}H_{15}O_2N$:
C = 76,81 %	C = 76,98 %
H = 5,83 %	H = 5,66 %

Der so erhaltene Körper enthält Stickstoff und ist, wie weiter unten noch bewiesen werden wird, eine Säure.

Nach der Analyse, dem Schmelzpunkte und den Löslichkeitsverhältnissen, ist diese Säure identisch mit dem von Erlenmeyer jr., sowie Walther und Schickler hergestellten Körper vom Schmelzpunkt 162—163°.

Erlenmeyer glaubte es mit einem Imid der Diphenyl-

glutarsäure zu tun zu haben, für das folgende Formel in Betracht käme (Vgl. S. 17) :

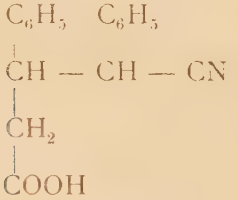


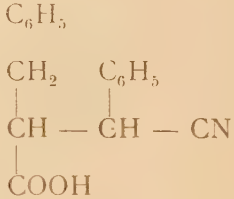
während Walther und Schickler diesen Körper als Cinnamylbenzylcyanid mit folgender Formel :

$$C_6H_5 - CH = CH - CO - CH[CN] - C_6H_5 + H_2O$$

bezeichneten.

Außer der Imidformel kommen noch die beiden folgenden Formeln für die Säure in Betracht :

I. 

II. 

Die empirische Formel :

$$C_{17}H_{15}O_2N$$

wurde von Erlenmeyer aufgestellt.

Bestimmung des Krystallbenzols der Säure $C_{17}H_{15}O_2N$ vom Schmelzpunkt 162°.

Etwa 5 g der Säure $C_{17}H_{15}O_2N$ vom Schmelzpunkt 162° krystallisierte ich aus einer reichlichen Menge Benzol um. Sobald sich große, schöne Krystalle abgeschieden

hatten, filtrierte ich sie ab und ließ sie an der Luft liegen, bis kein Geruch nach Benzol mehr wahrzunehmen war. Ich wog einen Teil der Krystalle ab und ließ ihn nun bis zur Gewichtskonstanz an der Luft liegen; dann setzte ich die Säure so lange einer Temperatur von 120° aus, bis abermals Gewicktskonstanz eintrat.

1,4732 g Säure verloren an Gewicht 0,3242 g.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{15}O_2N + C_6H_6$:
$C_6H_6 = 22{,}01\ \%$	$C_6H_6 = 22{,}77\ \%$

Da das Resultat der Analyse mit dem der Theorie nahezu übereinstimmt, so ist mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, daß die Säure $C_{17}H_{15}O_2N$ mit einem Molekül Benzol krystallisiert.

Auftreten eines Isomeren der Säure $C_{17}H_{15}O_2N$ vom Schmelzpunkte 162°.

Für eine ganze Reihe von Versuchen hatte ich eine größere Menge der Säure $C_{17}H_{15}O_2N$ herzustellen. 30 g vom Ester $C_{19}H_{19}O_2N$, übergoß ich mit einer Lösung von 2,1 g Natriumhydroxyd in 45 ccm Alkohol (95 %) und erwärmte ca. 15 Minuten auf dem Wasserbade bei einer Temperatur von 80°. Nach dieser Zeit ließ ich das Reaktionsgemisch langsam erkalten, versetzte es dann mit dem doppelten Volumen Wasser und gab unter Umrühren verdünnte Salzsäure im Überschuß zu. Auch hier trübte sich zuerst die Flüssigkeit und wurde dann milchig; aber es ballte sich nur ein ganz kleiner Teil zum voluminösen Niederschlag zusammen, wie oben beschrieben.

Die Hauptmenge schied sich an der Oberfläche, den Wänden und am Boden des Gefässes als ein schmutziges,

gelbes Öl ab, das beim längeren Umrühren zäh und dickflüssig wurde und nach 24 Stunden zu einer schmutzigen Masse erstarrte, die zu Boden sank.

Ich behandelte zunächst den nur in geringer Menge erhaltenen Niederschlag nach dem Trocknen und erhielt durch Umkrystallisieren aus Benzol einen anfangs niedrig und zwischen mehreren Graden schmelzenden Körper; es gelang mir jedoch nach öfterem Umkrystallisieren, den Schmelzpunkt bei 162° korrekt zu finden.

Die Hauptmenge, also die zuerst ölige, dann erstarrte Masse, trocknete ich, zerkleinerte sie im Mörser und behandelte sie mit kohlensaurem Natron in der Kälte. Ich nahm an, daß das festgewordene Öl zum Teil nicht verseifter Ester $C_{19}H_{19}O_2N$ sein könne, und wollte durch Lösen mit Natriumcarbonat eine Trennung der Säure von dem unveränderten unlöslichen Ester erreichen.

Unter Aufbrausen ging aber alles langsam in Lösung, die trübe erschien und auch durch mehrmaliges Filtrieren nicht ganz klar werden wollte.

Diese Lösung goß ich unter stetem Umrühren in verdünnte Salzsäure. Ich beobachtete so ziemlich dieselben Erscheinungen wie beim ersten Ansäuern: ein geringer Niederschlag, den ich, wie oben beschrieben, auf die Säure $C_{17}H_{15}O_2N$ verarbeitete, und die Hauptmenge, die wieder, jetzt als etwas reineres Öl ausfiel, das zu einer weißen Masse erstarrte, was indessen dieses Mal bereits nach 10 Stunden eintrat. Die getrocknete und zerkleinerte Masse wurde abermals in Natriumcarbonatlösung aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure gefällt, und diese Behandlung so lange fortgesetzt, bis das erstarrte Öl als eine farblose Masse erschien.

Die in geringer Menge stets mitausfallenden voluminösen Niederschläge sammelte ich und verarbeitete sie für sich auf die Säure vom Schmelzpunkt 162°.

Die getrocknete, gepulverte Masse erwärmte ich mit viel Benzol, in dem sie sehr schwer und nach längerem Erwärmen in Lösung ging, und aus dem sie sich beim geringsten Abkühlen sofort in filzigen, kurzen, zentrisch gruppierten Nadeln wieder ausschied, weshalb ich beim Filtrieren sehr rasch zu Werke gehen und einen Heißwassertrichter anwenden mußte.

Die Krystalle begannen zu schmelzen bei 128° und waren bei 162° klar geschmolzen. Durch häufiges Umkrystallisieren konnte ich den Beginn der Schmelze auf 138° erhöhen. Die Krystalle weiter zu reinigen, war bei der bisher angewandten Krystallisation unmöglich.

Erst durch fraktioniertes Lösen und Krystallisieren gelang es mir bei großer Ausdauer und Sorgfalt, einen Körper als Hauptprodukt zu isolieren, der bei 172° konstant schmolz.

Aus den Mutterlaugen erhielt ich durch Einengen noch geringe Mengen von der Säure vom Schmelzpunkt 162°.

Der der Hauptsache nach erhaltene Körper vom Schmelzpunkt 172° zeigt saure Eigenschaften und enthält Stickstoff. Er läßt sich bequem aus Wasser umkrystallisieren, aus dem er sich in kleinen, farblosen Nadeln ausscheidet.

Seine Analyse ergab :

0,093 g Substanz lieferten
0,2629 g CO_2 und
0,0493 g H_2O.

In Prozenten umgerechnet für :

C — 77,09 %
H — 5,8 %.

Mischproben des Körpers vom Schmelzpunkt 172°

mit der Säure vom Schmelzpunkt 162° zeigten Schmelzpunkte, die zwischen 138—143° lagen.

Die Analyse einer noch unreinen Probe der Substanz ergab:

0,1684 g Substanz lieferten
0,4765 g CO_2 und
0,0913 g H_2O.

In Prozenten ausgedrückt:

Gefunden:	Berechnet für:
C — 77,13 %	C = 76,98 %
H — 5,99 %	H = 5,66 %

Auf Grund der Analysen und auf Grund der Löslichkeitsunterschiede, sowie der Schmelzpunkte glaube ich annehmen zu dürfen, daß der Körper vom Schmelzpunkt 172 isomer mit der Säure $C_{17}H_{15}O_2N$ vom Schmelzpunkt 162° ist.

Ich vermute, daß durch ein bloßes längeres Erwärmen auf dem Wasserbade beim Verseifen des Esters $C_{19}H_{19}O_2N$ sich schon eine Umlagerung im Molekül vollzieht. Denn so oft ich beim Verseifen resp. ferneren Verseifen des Esters $C_{19}H_{19}O_2N$ nur ganz kurze Zeit, wie oben angegeben, 8 Minuten erwärmte, erhielt ich auch ohne Schwierigkeiten die Säure mit dem Schmelzpunkt 162°.

Es genügt, eine äußerst kurze Zeit über 8 Minuten zu erwärmen, um beim Fällen mit Salzsäure das Öl zu erhalten.

Einwirkung von Salzsäuregas auf die alkoholische Lösung der Säure $C_{17}H_{15}O_2N$ vom Schmelzpunkt 162°.

0,5 g der Säure $C_{17}H_{15}O_2N$ löste ich in 15 ccm absolutem Alkohol und leitete in die Lösung getrocknetes Salz-

säuregas. Da eine heftige Wärmeentwickelung eintrat, kühlte ich durch Einstellen des Kolbens in Eis. Nachdem kein Salzsäuregas mehr absorbiert wurde, unterbrach ich das Einleiten und ließ das Reaktionsgemisch zwei Tage an der Luft offen stehen.

Dann goß ich das Gemisch, das eine hellgelbe Farbe zeigte, unter stetem Umrühren in ein Liter Wasser. Es entstand ein weißer, krystallinischer Niederschlag, den ich durch Absaugen auf einem Filter sammelte und mit Wasser gut nachwusch.

Nach dem Trocknen krystallisierte ich ihn aus Benzol um und erhielt einen sich in kleinen Nadeln ausscheidenden Körper, der bei 99° konstant schmolz.

Eine Mischprobe dieses Körpers mit dem Ester $C_{19}H_{19}O_2N$ behielt den Schmelzpunkt von 99°.

Auf Grund der gleichen Schmelzpunkte, der Mischprobe, der Löslichkeitsübereinstimmung, darf ich annehmen, daß dieser Körper mit dem Ester $C_{19}H_{19}O_2N$ (Seite 39) identisch ist.

Hiernach ist die Säure $C_{17}H_{15}O_2N$ als eine Carbonsäure aufzufassen, und es kommt die Imidformel außer Betracht.

Kondensation der Säure $C_{17}H_{15}O_2N$ vom Schmelzpunkt 162° mit Benzaldehyd.

In einem gewogenen Kolben ließ ich zu etwa 10 g der Säure $C_{17}H_{15}O_2N$ eine Sodalösung tropfenweise bis zur Neutralisation zufließen, bei gleichzeitigem Erwärmen auf dem Wasserbade. Die Säure ging langsam, farblos und klar in Lösung, die ich ganz vorsichtig im Kolben zur Trockne eindampfte.

Zu 7 g des Natriumsalzes $C_{17}H_{11}ONNa$ gab ich nacheinander 3,75 g Benzaldehyd und 4,5 g Essigsäureanhydrid

und erwärmte das Ganze am Rückflußkühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr in einem Ölbade 8 Stunden auf 140° und dann noch 2 Stunden auf 170—175°. Das Reaktionsgemisch war zu Beginn der Reaktion hellgelb gefärbt, wurde beim Erwärmen nach 3 Stunden dunkler und erstarrte beim Erkalten zu einer rötlich gelben, etwas durchsichtigen, festen Masse, in der kleinere und größere Krystallbüschel, die heller gefärbt und sich deutlich abhoben, eingelagert waren.

Beim weiterem Erwärmen auf 140° färbte sich das Produkt dunkler, bis es bei 165° intensiv rot wurde.

Nun unterbrach ich die Reaktion und ließ nach im ganzen 10-stündigen Erwärmen erkalten. Die Flüssigkeit erstarrte nicht mehr zu einem krystallinischen Ganzen, sondern es schieden sich nach und nach kleine, gelbliche Krystalle aus, die sich am Boden des Gefässes und an den Wänden festsetzten.

Als ich nach etwa 12 Stunden ein weiteres Ausscheiden der Krystalle nicht mehr beobachten konnte, saugte ich die Flüssigkeit ab und behandelte den Niederschlag wie folgt weiter :

I. Niederschlag.

Ich übergoß in einem Gefäß den Niederschlag mit verdünnter Salzsäure und ließ ihn 6 Stunden stehen. Dann filtrierte ich die wäßrige Flüssigkeit ab und behandelte den Rückstand auf dem Wasserbade mit Sodalösung, die einen Teil aufnahm. Nach dem Abfiltrieren behandelte ich das Ungelöste abermals mit Sodalösung; es ging wieder ein Teil in Lösung. Diese Behandlung mit Sodalösung setzte ich so lange fort, bis nichts mehr in Lösung ging.

Den unlöslichen Rückstand, eine gelbliche Masse, trocknete ich und krystallisierte ihn aus Benzol um, wobei

sich dann beim Erkalten ein Körper vom Schmelzpunkt 236° ausschied.

Die vereinigten Sodalösungen versetzte ich mit verdünnter Salzsäure. Es fiel ein weißer Niederschlag, den ich absaugte, und dessen Schmelzpunkt zunächst bei 185° lag.

Durch Krystallisation des Körpers aus Wasser läßt sich der Schmelzpunkt auf 209—210° erhöhen.

Der Körper ist löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, unlöslich in Benzol. Er zeigt Säureeigenschaften und enthält Stickstoff.

Seine Analyse ergab :

0,0714 g Substanz lieferten
0,1922 g CO_2 und
0,0413 g H_2O.

Eine Stickstoffbestimmung ergab :

0,0668 g Substanz lieferten bei
21,4° Cels. und 761,5 mm Barometerstand
3,94 ccm feuchten Stickstoff.

In Prozenten ausgedrückt für :

C — 73,39 %
H — 6,44 %
N — 6,68 %

Infolge der äußerst geringen Ausbeute konnten leider nur so kleine Mengen zur Analyse gebracht werden.

Der hohe Schmelzpunkt des Körpers läßt auf ein hohes Molekulargewicht schließen. Auf Grund der Analyse gelingt es indessen nicht, eine plausible Formel für den Körper aufzustellen.

II. Filtrat.

Das Filtrat, eine dunkle, rote, klare Flüssigkeit, versetzte ich mit dem doppelten Volumen Wasser und unterwarf das Ganze einer Wasserdampfdestillation so lange, bis kein Benzaldehyd mehr mit den Wasserdämpfen überging.

Im Destillationskolben schied sich beim Erwärmen ein Öl von dunkelbrauner, schmutziger Färbung ab, das beim Erkalten zu einer festen Masse erstarrte, auf der, wie auch in der sie umgebenden hellgelben, klaren Flüssigkeit sich kleine Krystallnadeln befanden. Diese Krystalle gewann ich aus der Lösung durch Filtration und aus der starren Masse durch einfaches Abstreifen.

Ich löste sie in Sodalösung und fällte die Lösung mit verdünnter Salzsäure. Es fiel ein weißer Niederschlag, den ich nach dem Trocknen mehrere Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler mit Benzol behandelte.

Das Benzol nahm die Verunreinigungen auf, löste aber den Körper selbst nicht, den ich nach dem Verdunsten des anhaftenden Benzols aus Wasser umkrystallisierte. Ich erhielt wie bei I. feine Krystallnadeln, die bei 209—210° schmolzen.

Dieser Körper zeigte dieselben Eigenschaften wie der unter I beschriebene, auch dieselben Löslichkeitsverhältnisse, so daß ich annehmen konnte, daß die beiden Körper vom Schmelzpunkt 209—210° identisch seien.

Die dunkelbraune, feste Masse zerrieb ich nach dem Trocknen und behandelte sie auf dem Wasserbade mit Sodalösung. Ich konnte hier dieselben Beobachtungen machen wie beim Behandeln der Krystalle unter I. Es ging ein Teil in Lösung, die ich vom Unlöslichen abgoß. Den Rückstand behandelte ich weiter mit Sodalösung, u. s. w., bis nichts mehr in die Soda ging. Die etwas trüben ver-

einigten Lösungen wurden durch ein gehärtetes Filter filtriert und mit verdünnter Salzsäure versetzt.

Der entstandene Niederschlag war noch eine geringe Menge des Körpers vom Schmelzpunkt 209—210°, den ich auf die oben beschriebene Weise reinigte.

Den in der Sodalösung unlöslichen Rückstand trocknete ich und löste ihn in Benzol. Die Lösung war beinahe schwarz gefärbt. Indessen krystallisierte ein farbloser Körper aus, den ich durch öfteres Umkrystallisieren aus Benzol rein erhielt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 236°.

Er ist löslich in Benzol, Äther, Alkohol, Chloroform u. s. w., unlöslich in Wasser. Er enthält ebenfalls Stickstoff. Seine Analyse ergab :

0,1922 g Substanz lieferten
0,5446 g CO_2
0,1164 g H_2O.

Eine Stickstoffbestimmung ergab :

0,1576 g lieferten bei
21,9° und 763,0 mm Barometerstand
7,98 ccm feuchten Stickstoff.

Gefunden :	Berechnet für :
C — 77,26 %	C — 76,98 %
H — 6,71 %	H — 5,66 %
N — 5,76 %	N — 5,28 %

Auf Grund der Analyse ist der Körper isomer mit der Säure $C_{17}H_{15}O_2N$.

Zweiter Kondensationsversuch.

Unter denselben Bedingungen, wie sie eben beschrieben wurden, erwärmte ich 7 g Natriumsalz der Säure $C_{17}H_{15}O_2N$

vom Schmelzpunkte 162° mit 3,75 g Benzaldehyd und 4,5 g Essigsäureanhydrid. Nach 10-stündigem Erwärmen gab ich zu dem erkalteten Reaktionsprodukte das doppelte Volumen Wasser und unterwarf das Ganze direkt einer Wasserdampfdestillation, bis mit den Wasserdämpfen kein Benzaldehyd mehr entwich.

Da bei den Kondensationen bei der bereits beschriebenen Gewinnungsmethode stets nur die beiden Körper vom Schmelzpunkt 209—210° und 236° gefunden werden konnten, so nahm ich an, daß eine wesentliche Vereinfachung und Erleichterung im Verfahren ermöglicht würde, wenn ich nach Beendigung der Reaktion (nach 10-stündigem Erwärmen) die beiden Körper direkt zu gewinnen trachtete.

Ich nahm ferner ohne weiteres an, daß ich zu den Körpern gelangen müßte, da bei den verschiedenen Operationen, die ich nun in einer erledigen wollte, nur die beiden Körper erhalten wurden.

Inwieweit sich meine Annahmen bestätigten, soll das Folgende zeigen:

Nach der Wasserdampfdestillation sah das Produkt eben so aus wie oben angeführt: Am Boden des Gefässes der erstarrte, rotbraune, vorher ölige Klumpen und auf dem Klumpen und in der Flüssigkeit die kleinen Krystalle.

Ich filtrierte ab und behandelte den ganzen Rückstand, den Klumpen sowohl als auch die Krystalle, mit Sodalösung. Die Krystalle gingen sofort in Lösung. Die feste Masse behandelte ich, wie bereits angegeben, so lange mit der Sodalösung, als noch etwas gelöst wurde.

Die vereinigten Lösungen fällte ich mit verdünnter Salzsäure. Es fiel ein Niederschlag, der nach meiner Annahme der Körper 209—210° sein sollte.

Zur Entfernung der auch hier anhaftenden Schmiere behandelte ich ihn mit Benzol, wie oben. Doch abweichend

von der beobachteten Unlöslichkeit ging der Niederschlag glatt in Lösung, kam aber nicht wieder heraus, so daß ich ihn durch Verdunsten des Benzols wieder gewinnen mußte.

Den Rückstand löste ich dann in Wasser, worin er ebenfalls glatt löslich war und aus dem er in krystallinischen Nadeln wieder herauskam, die den Schmelzpunkt 134° nach öfterem Umkrystallisieren zeigten.

Dieser Körper ist löslich in Wasser, Benzol, Alkohol, Äther u. s. w..

Er enthält Stickstoff.

Seine Analyse ergab :

0,0612 g Substanz lieferten
0,1721 g CO_2 und
0,0325 g H_2O.

Auch hier konnte die Analyse infolge der geringen Ausbeute nicht wiederholt werden, wie es leider auch nicht möglich war größere Mengen der Substanz zur Verbrennung zu bringen.

Die Stickstoffbestimmung ergab :

0,0604 g Substanz lieferten bei
20,5° C. und 764,0 mm Barometerstand
2,6 ccm feuchten Stickstoff.

In Prozenten ausgedrückt für :

C — 76,63 %
H — 5,88 %
N — 5,15 %,

was einer Formel $C_{17}H_{15}O_2N$ entsprechen würde, für die berechnet ist :

C = 76,98 %
H = 5,66 %
N = 5,28 %

Auf Grund der Analyse und auf Grund der verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse, sowie des verschiedenen Schmelzpunktes nehme ich an, daß hier abermals eine Isomere der Säure $C_{17}H_{15}O_2N$ vom Schmelzpunkt 162° vorliegt.

Den in der Sodalösung unlöslich gebliebenen Rückstand krystallisierte ich aus Benzol mehrere Male um und gewann den bereits beschriebenen Körper vom Schmelzpunkte 236°.

Aus diesen Beobachtungen läßt sich schließen, daß eine Kondensation der Säure mit dem Benzaldehyd nicht stattgefunden hat.

Verseifung des Esters $C_{19}H_{19}O_2N$ mit drei Molekülen Natriumhydroxyd.

α, β-Diphenylglutarsäure.

Man löst 0,7 g Natriumhydroxyd in 25 ccm Alkohol (95 %) und erwärmt diese Lösung mit 5 g vom Ester $C_{19}H_{19}O_2N$ auf dem Wasserbade. Der Ester geht mit gelber Farbe in Lösung. Man nimmt das Reaktionsprodukt vom Wasserbade, wenn eine abgekühlte Probe mit Wasser keinen Niederschlag mehr gibt.

Dann gießt man die Lösung in einen Kupferkessel mit angeschlossenem Rückflußkühler und setzt 1,4 g Natriumhydroxyd, in 20 g Wasser gelöst, hinzu.

Nun erwärmt man den Kessel auf freier Flamme. Bei der Verseifung der CN-Gruppe bildet sich Ammoniak, welches durch den Kühler entweicht. Die Reaktion ist beendet, wenn keine Ammoniakdämpfe mehr wahrzunehmen sind.

Man muß im Durchschnitt 78 Stunden erwärmen, bis die CN-Gruppe völlig verseift ist, und es ist nötig, ab und zu etwas Wasser nachzugießen.

Ist die Verseifung beendet, so läßt man die Flüssigkeit im Kessel erkalten, spült sie in ein Gefäß und filtriert von eventuellen Verunreinigungen durch ein gehärtetes Filter ab. Von gelöstem Kupfer kann die Flüssigkeit etwas blau gefärbt sein.

Zu dem Filtrat gibt man unter Umrühren tropfenweise einen Überschuß von verdünnter Salzsäure. Es fällt ein grobkörniger, sandiger Niederschlag, der etwas gelblich gefärbt ist. Man saugt denselben ab und wäscht mit wenig Wasser nach.

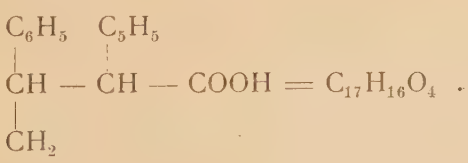
Am besten krystallisiert man ihn aus kochendem Wasser um, aus dem man beim Erkalten kleine, weiße Krystalle erhält, die einen Schmelzpunkt von 214° aufweisen.

Die Krystalle sind fast unlöslich in Benzol, löslich in heißem Wasser, Alkohol, Chloroform; unlöslich in kaltem Wasser.

Sie zeigen sehr deutlich Säureeigenschaften und enthalten keinen Stickstoff. Die Analyse ergab:

0,1654 g Substanz lieferten
0,4369 g CO_2 und
0,0865 g H_2O.

Berechnet für die Formel



$C_{17}H_{16}O_4$.

Gefunden:	Berechnet:
C — 72,04 %	C — 71,83 %
H — 5,8 %	H — 5,63 %

Salze der Diphenylglutarsäure.

Baryumsalz.

Ungefähr 0,7 g α, β-Diphenylglutarsäure neutralisiert man zuerst mit Ammoniak, dann gibt man einen Überschuß von Chlorbaryum-Lösung hinzu. Die klare Lösung trübt sich, und nachdem man die Wände des Gefässes tüchtig mit einem Glasstabe gerieben hat, fällt das Baryumsalz der α, β-Diphenylglutarsäure zunächst an den geriebenen Stellen in feinen, und nach längerem Stehen in gröberen Krystallen aus. Man krystallisiert sie verschiedene Male aus heißem Wasser um und erhält beim Erkalten der Lösung schöne, klare Krystalle, die bei längerem Liegen an der Luft verwittern.

0,3185 g lufttrockenes Baryumsalz verloren bei dem Erwärmen auf 100° bis zur Gewichtskonstanz
0,0127 g.

Gefunden :	Berechnet für $C_{17}H_{14}O_4Ba + H_2O$:
H_2O — 3,99 %	H_2O — 4,11 %

Demzufolge ist anzunehmen, daß das Baryumsalz der α, β-Diphenylglutarsäure ein Molekül Krystallwasser einschließt.

Das Baryum wurde als Baryumsulfat bestimmt.

0,2435 g Baryumsalz liefern
0,1354 g Baryumsulfat.

Gefunden :	Berechnet für $C_{17}H_{14}O_4Ba$:
Ba = 32,32 %	Ba = 32,69 %

Calciumsalz.

Eine Lösung des in der gleichen Weise dargestellten Ammoniaksalzes, versetzt man mit einem Überschuß von Chlorcalciumlösung.

Nach einiger Zeit fällt das Calciumsalz in Form eines feinen Niederschlages aus. Durch Krystallisieren desselben aus Wasser ist eine ausgesprochene Krystallform nicht zu erreichen.

9,1783 g lufttrockenes Calciumsalz der α, β-Diphenylglutarsäure verlieren beim Erwärmen auf 100° an Gewicht 0,0028 g.

Hiernach ist anzunehmen, daß das Calciumsalz der α, β-Diphenylglutarsäure kein Krystallwasser einschließt.

Das Calcium wurde als Calciumsulfat bestimmt.

0,4815 g Calciumsalz liefern
0,1999 g Calciumsulfat.

Gefunden :	Berechnet für $C_{17}H_{14}O_4Ca$:
Ca — 12,21 %	Ca — 12,11 %

Strontiumsalz.

Eine Lösung des in der gleichen Weise wie oben bereiteten Ammoniaksalzes der α, β-Diphenylglutarsäure versetzt man mit einem Überschuß von Chlorstrontium. Nach längerem, tüchtigen Reiben mit einem Glasstabe scheiden sich auch hier an den geriebenen Stellen der Gefäßwandungen zunächst feine, dann gröbere Krystalle des Strontiumsalzes ab. Man krystallisiert sie noch einige Male um und erhält das Strontiumsalz in Nadeln analysenrein. Auch das Strontiumsalz verwittert beim längeren Liegen an der Luft.

9,2274 g Stronziumsalz verlieren beim Erwärmen auf 100° bis zur Gewichtskonstanz
0,122 g an Gewicht.

Gefunden :	Berechnet für $C_{17}H_{14}O_4Sr + H_2O$:
H_2O — 5,37 %	H_2O — 6,19 %

Auf Grund dieser Analyse ist anzunehmen, daß das Strontiumsalz ein Molekül Krystallwasser enthält.

Das Strontium bestimmt man als Strontiumsulfat.

0,5622 g Strontiumsalz lieferten
0,2775 g Strontiumsulfat.

Gefunden :	Berechnet für $C_{17}H_{14}O_4Sr$:
Sr — 23,46 %	Sr — 23,58 %

Oxydation der α-β-Diphenylglutarsäure mit Chromsäure-Anydrid.

Durch die Oxydation der α, β-Diphenylglutarsäure hoffte ich mittelbar zur Desylessigsäure zu gelangen.

Da indessen die Ausbeuten an den ersten Zwischenprodukten schon so minimal ausfielen, daß es mir nicht einmal gelang, so viel der erhaltenen Körper zu gewinnen, daß es möglich gewesen wäre sie zu analysieren, war ich gezwungen, mich vorläufig mit den gefundenen Schmelzpunkten zu begnügen. Ich behalte mir vor, die Oxydation noch genau zu untersuchen.

Kondensation von Cyanstilben und Natrium-Malonsäureester.

Um die Konstitution der Säure $C_{17}H_{15}O_2N$ auch noch auf einem anderen Wege zu beweisen, gedachte ich, diese Säure synthetisch herzustellen und zwar auf folgende Weise:

Das Kondensationsprodukt von Benzaldehyd und Benzylcyanid, das Cyanstilben, wollte ich mit Natrium-Malonsäureester kondensieren, den erhaltenen Ester verseifen und aus der Dicarbonsäure durch Erhitzen über den Schmelzpunkt u. s. w. eine CO_2-Gruppe abspalten. Der Rest sollte dann die Säure $C_{17}H_{15}O_2N$ sein (vgl. S. 42).

Das Cyanstilben stellte ich mir nach der bekannten Methode von V. Meyer[1] dar.

Zu 6,45 g Cyanstilben gab ich Natrium-Malonsäureester, den ich kurz vorher aus 4,71 g Malonsäureester und einer Lösung von 0,69 g Natrium in 15 ccm absolutem Alkohol hergestellt hatte, und erwärmte das Gemisch auf dem Wasserbade am Rückflußkühler 14 Stunden.

Das Reaktionsprodukt, das sich beim Zugeben des Natrium-Malonsäureesters gelb färbte, sah jetzt schmutzig aus und war dickflüssig. Ich erwärmte sodann im Ölbade auf 140° drei Stunden und auf 170° zwei Stunden lang.

Nach dem Erkalten — der Zustand des Kondensationsproduktes hatte sich nicht mehr verändert, nur die Farbe war dunkler geworden — überschüttete ich das Ganze mit verdünnter Salzsäure und ließ es 3 Tage ruhig stehen. Nach dieser Zeit hatte sich am Boden des Gefässes ein schmutziges Öl abgeschieden, das ich in Äther aufnahm.

Nach dem Verdunsten des Äthers blieb abermals ein

[1] Liebig's Annalen **250**, 156.

Öl von hellgelber Farbe zurück, das nach 10 bis 12 Tagen kleine Schuppen vom Schmelzpunkte 86° abschied, die unverändertes Cyanstilben waren.

Ich behandelte nun das Ganze Öl in der Wärme mit Alkohol und erhielt beim Erkalten der Lösung das in feinen Blättchen krystallisierende Cyanstilben, dessen Schmelzpunkt bei 86° liegt.

Da ich bei allen Versuchen unter den verschiedensten Bedingungen stets das Cyanstilben unverändert zurückgewann, so muß ich annehmen, daß sich der Malonsäureester nicht an das Cyanstilben addieren läßt, und mußte auf den geplanten Beweis für die Konstitution der Säure $C_{17}H_{15}O_2N$ verzichten.

Kondensation des Esters $C_{19}H_{19}O_2N$ mit Oxalester.

1,8 g metallisches Natrium wurden in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst und zur erhaltenen Lösung 6 g Oxalester hinzugegeben. Dieses Gemisch wurde über 12,5 g Ester $C_{19}H_{19}O_2N$ gegossen, 18 Stunden auf dem siedenden Wasserbade am Rückflußkühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr erwärmt und dann erkalten gelassen.

Der Ester war allmählich mit rotbrauner Farbe in Lösung gegangen, die sich beim Erwärmen etwas dunkler färbte und dickflüssig wurde, bis sie nach 18-stündigem Erwärmen einen dicken Brei darstellte, der sich nach dem Erkalten schwer absaugen ließ. Es wurde so eine sandige, krystallinische, braune Masse erhalten, die mit verdünnter Salzsäure in der Kälte behandelt, dann mit Wasser nachgewaschen und getrocknet wurde.

Die dunkle, krystallinische Masse war etwas heller geworden. Aus Alkohol umkrystallisiert, lieferte sie in der Hauptsache den unveränderten Ester $C_{19}H_{19}O_2N$ zurück, neben einer ganz geringen Menge eines neugebildeten

Esters, welcher aus der Mutterlauge in beinahe farblosen Nadeln gewonnen wurde, deren Schmelzpunkt bei 88—91° lag, und die in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine starke Rotfärbung zeigten, woraus man entnehmen kann, daß der Ester $C_{19}H_{19}O_2N$ mit dem Oxalester in Kondensation getreten ist.

Um diesen Körper weiter zu reinigen und zu untersuchen, war die Ausbeute zu gering, da durch die Reinigung event. sehr viel verloren ging und ich noch einen Versuch zu machen gedachte. Mit dem Rest des Körpers sollte nämlich ein Phenylhydrazin-Produkt dargestellt werden; zu diesem Zwecke wurde im Wesentlichen nach Wislicenus folgendermaßen verfahren:

Zu 1,3 g des Körpers vom Schmelzpunkt 88—91° wurden 0,3 g Phenylhydrazin gegeben und das Gemisch, das sofort erstarrt war, 2 Stunden stehen gelassen, dann wurde auf dem Wasserbade gelinde einige Zeit erwärmt. Das Reaktionsgemisch war wieder zerflossen, um allmählich zu krystallinischen Nadeln von roter Färbung zu erstarren.

Nach 4-stündigem Erwärmen wurde erkalten gelassen und die Nadeln auf Ton abgepreßt, wo sie mit etwas absolutem Alkohol genetzt und dann aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert wurden.

Schließlich wurden nach öfterem Umkrystallisieren einige schöne, beinahe farblose Nadeln erhalten, die einen genauen Schmelzpunkt bei 176° zeigten.

Für eine Analyse war die Menge der gewonnenen Nadeln leider nicht ausreichend.

Versuch, Zimmtester an Nitromethan zu addieren.

Zu dem Gemisch von 6 g Zimmtester und 2 g Nitromethan gab ich eine Lösung von 0,8 g Natrium in 15 ccm absolutem Alkohol.

Sofort erstarrte das Ganze zu einer breiigen Masse unter einer schwachen Wärmebindung. Die Masse zerfloß indessen, als das Reaktionsgemisch wieder die Zimmertemperatur angenommen hatte.

Ich erwärmte es nun 12 Stunden auf dem Wasserbade. Während dieser Zeit färbte sich das Reaktionsgemisch schmutzig braun und wurde ganz dickflüssig, ein Zustand, der sich auch nach dem Erkalten nicht änderte, so daß ich die Masse nicht absaugen konnte und mit verdünnter Salzsäure direkt behandeln mußte. Nach einiger Zeit schied sich am Boden des Gefässes ein hellgelbes Öl ab, das nach längerem Stehen im Vakuum-Exsiccator nicht fest wurde. Ich nahm es in Äther auf und verdunstete ihn. Als Rückstand erhielt ich wieder das gelbe Öl, das ich, da der gebildete Ester so nicht zu isolieren war, verseifen wollte. Zu diesem Zwecke erwärmte ich das Öl mit 4 g Äznatron in 25 ccm Alkohol (95 %) gelöst, auf dem Wasserbade, bis eine entnommene abgekühlte Probe kein Öl auf Zusatz von Wasser mehr abschied.

Während des Erwärmens schied sich ein beträchtlicher Niederschlag aus, der sich nach dem Abfiltrieren als zimmtsaures Natrium erwies. Das Filtrat gab beim Ansäuern ebenfalls einen weißen Niederschlag, der, aus Alkohol krystallisiert, den Schmelzpunkt 133° zeigte, also Zimmtsäure war.

Demnach läßt sich auf diese Weise das Nitromethan nicht an Zimmtester addieren.

Addition von Zimmtester an Fluoren.

Zu 8 g Fluoren wurden 9 g Zimmtester gegeben. Das Fluoren ging langsam, unter einer geringen Wärmebindung in Lösung. Zu dieser Lösung, die inzwischen wieder die Zimmertemperatur erreicht hatte, wurden in

kleinen Portionen 0,9 g metall. Natrium, in 15 ccm absolutem Alkohol gelöst, zugegeben und die Mischung geschüttelt.

Beim Zugeben des Äthylates war zunächst eine Trübung entstanden. Allmählich wurde das Reaktionsgemisch intensiv rot und nach einiger Zeit dickflüssig, ohne daß sich indessen eine Wärmeentwickelung bemerkbar gemacht hätte. Es wurde sodann auf einem mäßig siedenden Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt und nach 12 Stunden erkalten gelassen. Während des Erwärmens hatte sich das Produkt äußerlich fast nicht verändert. Nach dem Erkalten bildete es eine halbfeste, zähe Masse, die sich nicht absaugen ließ.

Durch bloßes Überschichten mit verdünnter Salzsäure und mehrtägiges Stehenlassen konnte eine vollständige Zersetzung des vorliegenden Natriumsalzes nicht bewirkt werden. Erst nachdem die Masse in eine Schale gebracht und tüchtig mit Salzsäure durchgearbeitet war, schied sich eine hellgelbe, halbfeste Masse ab, die auf Ton getrocknet wurde.

Da es nicht gelang, die vorliegende Substanz, die offenbar den gebildeten Ester vorstellt, durch Krystallisation zu reinigen, wurde versucht, diesen Ester zu verseifen.

Zu diesem Zwecke wurden 10 g der Substanz mit einer Lösung von 3,5 g Ätznatron in 30 ccm Alkohol (95 %) übergossen und auf dem schwach siedenden Wasserbade gelinde erwärmt. Die feste Masse war in der alkoholischen Natronlösung mit roter Farbe in Lösung gegangen, aus der sich allmählich, nach vierstündigem Erwärmen ein gelber, sandiger Niederschlag abschied, von dem abfiltriert wurde.

Das Filtrat wurde weiter erwärmt und nach 11-stündigem Erwärmen die Reaktion unterbrochen, nachdem

sich an einer herausgenommenen Probe gezeigt hatte, daß die Verseifung so ziemlich zu Ende geführt war. Die erkaltete Lösung wurde mit dem dreifachen Volumen Wasser versetzt. Es fiel ein gelber Niederschlag von unverändertem Ester, der durch Filtrieren entfernt wurde. Das Filtrat wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt.

Aus der klaren Flüssigkeit fiel ein flockig-weißer Niederschlag, dessen Schmelzpunkt bei 158° lag.

Zur Reinigung wurde das Produkt in kalter Sodalösung aufgenommen und die gelb gefärbte Lösung mit verdünnter Salzsäure in 4 Fraktionen gefällt.

Die erste Fällung war schmutzig gelb gefärbt, die beiden folgenden weiß und flockig, während die letzte auch weiß war, aber ein von den vorangegangenen gänzlich anderes Aussehen hatte.

Die Niederschläge der zweiten und dritten Fraktion wurden mit Wasser am Rückflußkühler etwa 2 Stunden auf freier Flamme gekocht, um eventuell vorhandene Zimmtsäure in Lösung zu bringen. Die Lösung wurde heiß von dem Rückstande filtriert und der Rückstand nach dem Erkalten nochmals in der Kälte in Soda gelöst und die beinahe farblose Lösung mit Äther geschüttelt.

Nach Entfernung des Äthers fiel auf Zusatz von verdünnter Salzsäure ein weißer, flockiger Niederschlag, dessen Schmelzpunkt bei 189° lag.

Aus Ligroin umkrystallisiert, wurde dieser Körper in kleinen, farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 189° erhalten.

Die Ausbeute war sehr gering.

Der Körper ist eine Säure, die sich löst in Äther, Ligroin, absolutem Alkohol, Benzol; sie ist unlöslich in Wasser sowie in Chloroform.

Die Analyse ergab:

0,1797 g Substanz lieferten
0,5521 g CO_2 und
0,0932 g H_2O.

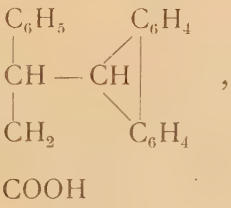
In Prozenten ausgedrückt für :

C — 83,79 %
H — 5,76 %

Diese Werte entsprechen einer Formel :

$$C_{22}H_{18}O_2 ,$$

die mit der Formel der gesuchten Fluoren-β-Hydrozimmtsäure identisch ist :



für die die Werte berechnet sind :

C — 84,07 %
H — 5,73 %

Zur Charakterisierung wurde das Baryumsalz dieser Fluorensäure wie folgt dargestellt :

Etwa 1 g der reinen Fluorensäure wurde in Wasser suspendiert und ein reichlicher Überschuß von Baryumcarbonat zugegeben, 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und heiß filtriert. Das Filtrat wurde vorsichtig zur Trockne eingedampft und der Rückstand, das Baryumsalz der Fluorensäure, einige Tage an der Luft liegen gelassen.

Hiervon wurde eine abgewogene Menge bei 100° sechs

Stunden und dann bei 120° bis zur Gewichtskonstanz erwärmt, was etwa noch 12 Stunden in Anspruch nahm.

0,0419 g lufttrockenes Baryumsalz verloren
0,0161 g Krystallwasser.

I.

Gefunden : Berechnet für $C_{44}H_{34}O_4Ba + 2H_2O$:

H_2O — 3,84 % H_2O — 4,7 %

II.

Berechnet für $C_{44}H_{34}O_4Ba + 1\frac{1}{2} H_2O$:

H_2O — 3,4 %

Wegen Mangel an Substanz, konnten die Versuche nicht wiederholt werden.

Demzufolge kann angenommen werden, daß das Baryumsalz der Fluorensäure mit 2 Molekülen Krystallwasser, möglicherweise aber auch mit nur $1\frac{1}{2}$ Molekülen krystallisiert.

Das Baryum wurde als Baryumsulfat bestimmt, nachdem es in der oben beschriebenen Weise getrocknet worden war.

0,2577 g Baryumsalz liefern
0,078 g Baryumsulfat.

Gefunden : Berechnet für $C_{44}H_{34}O_4Ba$:

Ba — 17,85 % Ba — 17,95 %

II. ABSCHNITT.

Kondensation von p-Toluylaldehyd mit Brenztraubensäure,

$$CH_3 — C_6H_4 — CH = CH — CO — COOH \ .$$

Zu einem Gemisch von 4 g p-Toluylaldehyd und 3 g Brenztraubensäure gibt man in drei Portionen unter anhaltendem heftigen Schütteln und Kühlen eine Lösung von 2,7 g Natriumhydroxyd in 27 g Wasser.

Beim Zugeben der ersten Portionen trübt sich das Reaktionsgemisch und es tritt eine heftige Erwärmung auf. Durch das Schütteln verschwindet die Trübung allmählich, tritt aber beim erneuten Zugeben wieder ein und bleibt. Durch anhaltendes Schütteln ist zu bewirken, daß die Trübung eine gleichmäßige ist und die sich bildende Ölschicht fein verteilt wird.

Ist alle Natronlauge zugegeben, so wird die gelbliche, milchige Flüssigkeit plötzlich für eine ganz kurze Zeit klar, worauf sich aus der klaren, gelb gefärbten Flüssigkeit vereinzelt kleine, gelbe Blättchen ausscheiden, die sich sehr rasch vermehren, bis die ganze Flüssigkeit schließlich zu einer hellgelben, krystallinischen Masse erstarrt ist. Man läßt die Kondensation etwa 2 Tage stehen und saugt dann das Kondensationsprodukt ab, das man schließlich auf Ton trocknet.

Die getrocknete gepulverte Masse löst man in Wasser in der Kälte und versetzt die Lösung mit verdünnter Salzsäure. Es fällt ein gelber, voluminöser Niederschlag, den man auf dem Filter trocknen läßt.

Aus Wasser krystallisiert der Körper in langen, schmalen Tafeln, die eine Länge bis 5 cm erreichen und bei 130° schmelzen.

Der Körper ist eine α-Ketonsäure und ist in der Kälte löslich in Wasser, absolutem und verdünntem Alkohol, Chloroform, Äther.

In Eisessig ist er in der Kälte schwer, in der Wärme leicht, in Benzol nur in der Wärme, in Ligroin in der Wärme sehr schwer löslich.

Analysen :

I. 0,1433 g Substanz lieferten
0,3621 g CO_2 und
0,066 g H_2O.

II. 0,1638 g Substanz lieferten
0,4189 g CO_2 und
0,0786 g H_2O.

Gefunden :		Berechnet
I.	II.	für $C_{11}H_{10}O_3$:
C — 68,91 %	C — 69,35 %	C — 69,46 %
H — 5,09 %	H — 5,32 %	H — 5,26 %

Hydrazon der Säure $C_{11}H_{10}O_3$.

Man löst etwa 5 g des Natriumsalzes der Säure $C_{11}H_{10}O_3$ wie es bei der Kondensation gewonnen worden ist, in der gerade hinreichenden Menge Wasser, wobei man zur Beschleunigung erwärmen darf. Zu dieser Lösung gibt man

eine Lösung von Phenylhydrazin in einer geringen Menge verdünnter Essigsäure. Das gebildete Hydrazon der ungesättigten Säure $C_{11}H_{10}O_3$ fällt sofort als ein gelber, mikrokrystallinischer Niederschlag aus. Zur völligen Abscheidung des Hydrazons läßt man es einige Tage stehen. Man filtriert alsdann ab, trocknet den Niederschlag, zerreibt ihn und krystallisiert ihn aus Benzol, wobei beobachtet wird, daß das Hydrazon nach der zweiten Krystallisation elektrisch wird, und daß diese Eigenschaft bei jeder weiteren Krystallisation zunimmt, bis es schließlich nicht mehr möglich ist, das Hydrazon fein zu zerreiben.

Der Schmelzpunkt bleibt indessen bei 172° konstant.

Analysen :

I. 0,0839 g Substanz lieferten
0,2228 g CO_2 und
0,0442 g H_2O.

II. 0,3575 g Substanz lieferten
0, 949 g CO_2 und
0,1863 g H_2O.

Gefunden :		Berechnet
I.	II.	für $C_{17}H_{16}O_2N$:
C — 72,42 %	C — 72,45 %	C = 72,86 %
H — 5,84 %	H — 5,51 %	H = 5,71 %
		N = 10,0 %

Stickstoffbestimmung :

0,0777 g Substanz lieferten bei
16,9° C. und 773,5 mm Barometerstand
7,19 ccm feuchten Stickstoff.

Gefunden :	Berechnet :
N — 10,9 %	N — 10,0 %

Dibromid der Säure $C_{11}H_{10}O_3$.

2 g der analysenreinen Säure $C_{11}H_{10}O_3$ wurden in wenig Chloroform gelöst, ebenso die berechnete molekulare Menge Brom: 1,6 g.

Dann wurde die Bromlösung tropfenweise zur Lösung der Säure unter anhaltendem Schütteln gegeben. Nachdem alle Bromlösung zugeflossen war, wurde das Reaktionsgemisch in eine weite Schale gebracht und in einem Vakuumexsiccator stehen gelassen, bis kein Geruch nach Brom mehr zu verspüren war.

Allmählich hatten sich aus der hellgelb gefärbten Flüssigkeit kleine, weiße Flocken ausgeschieden, die, an die Luft gebracht, sich braun färbten und sich zersetzten.

Durch scharfes, rasches Absaugen konnte ein weißes Pulver erhalten werden, das durch öfteres vorsichtiges Umkrystallisieren aus Chloroform analysenrein gewonnen werden konnte und bei 126° schmolz.

Wegen seiner großen Neigung, sich rasch zu zersetzen, mußte es sofort zur Verbrennung gebracht werden.

Analysen:

I. 0,1026 g Substanz lieferten
0,1442 g CO_2 und
0,0319 g H_2O.

II. 0,2744 g Substanz lieferten
0,3806 g CO_2 und
0,0721 g H_2O.

Die Brombestimmungen waren infolge der Zersetzlichkeit des Bromids so ungenau, daß sie bis um 6 % differierten.

Gefunden:		Berechnet
I.	II.	für $C_{11}H_{10}Br_2O_3$:
C — 38,3 %	C — 37,83 %	C — 37,71 %
H — 3,41 %	H — 2,92 %	H — 2,86 %

Reduktion der Säure $C_{11}H_{10}O_3$ zur Säure $C_{11}H_{12}O_2$,

10 g des Natriumsalzes, wie es bei der Kondensation gewonnen worden war, wurden in der eben hinreichenden Menge Wasser gelöst, die erkaltete Lögung durch ein angefeuchtetes Filter filtriert und zum Filtrat das Doppelte der berechneten (4 %) Natrium-Amalgam-Menge: 110 g zugegeben. Das Natrium-Amalgam tritt sofort in Reaktion; um das freie Alkali zu binden, wurde ein mäßiger Kohlensäure-Strom durchgeleitet.

Die ursprünglich gelb gefärbte Flüssigkeit wird allmählich entfärbt. Die Reaktion ist beendet, wenn die Flüssigkeit wasserhell und farblos geworden ist.

Von den Verunreinigungen wurde abfiltriert und das Filtrat vorsichtig mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Es fällt ein weißer, voluminöser Niederschlag, der nach der völligen Abscheidung auf einem Filter gesammelt und getrocknet wurde.

Die getrocknete Masse wurde in kohlensaurem Natron gelöst und die etwas gelb gefärbte Lösung nach dem Filtrieren mit verdünnter Salzsäure fraktioniert angesäuert. Die mittlere Fraktion konnte als ziemlich reine, reduzierte Säure gewonnen werden, die, aus Benzol umkrystallisiert, in kleinen, farblosen Blättchen, die bei 132° schmolzen, analysenrein erhalten werden konnten.

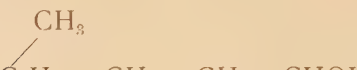
Analysen:

I. 0,1698 g Substanz lieferten
0,4253 g CO_2 und
0,0961 g H_2O.

II. 0,2742 g Substanz lieferten
0,6875 g CO_2 und
0,1534 g H_2O.

Gefunden :		Berechnet
I.	II.	für $C_{11}H_{12}O_3$:
C — 68,26 %	C — 68,38 %	C — 68,48 %
H — 6,3 %	H — 6,12 %	H — 6,25 %

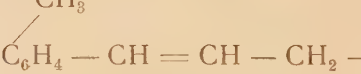
Die Säure $C_{11}H_{12}O_3$ ist eine α-Hydroxysäure :



Sie ist in der Kälte löslich in Äther, Chloroform, Eisessig, absolutem Alkohol.

In Benzol und Wasser ist sie wenig löslich in der Kälte, leicht löslich in der Wärme. In Ligroin ist sie unlöslich.

Reduktion der Säure $C_{11}H_{10}O_3$ zur Säure $C_{11}H_{12}O_2$,



20 g des bei der Kondensation gewonnenen Natriumsalzes (vgl. S. 67, 68), wurden in der eben hinreichenden Menge Wasser gelöst und durch ein angefeuchtetes Filter filtriert. 450 g Natrium-Amalgam (4 %) wurden dann portionsweise zum Filtrat gegeben, während ein mäßiger Kohlensäure-Strom, so lange noch Natrium-Amalgam vorhanden war, durch die Flüssigkeit geleitet wurde.

Nachdem alles Amalgam aufgebraucht war, wurde von den Verunreinigungen abfiltriert und das Filtrat mit

verdünnter Salzsäure angesäuert. Es fiel ein weißer Niederschlag, der sich sofort zusammenballte.

Er wurde auf einem Filter gesammelt und aus Wasser krystallisiert, aus dem er, ebenso wie aus Benzol, in kleinen Tafeln krystallisierte, die bei 114° schmolzen.

Analyse:

0,0654 g Substanz lieferten
0,1795 g CO_2 und
0,0422 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_2$:
C — 74,85 %	C — 75,0 %
H — 7,19 %	H — 6,82 %

Aus Ligroin krystallisierte diese Säure in kleinen Nadeln aus.

Umlagerung der α-Hydroxysäure in die γ-Ketonsäure, durch Kochen mit 7 %-iger Salzsäure:

5 g der α-Hydroxysäure $C_{11}H_{12}O_3$.

wurden mit 30 ccm einer 7 %-igen Salzsäure übergossen und auf freier Flamme am Rückflußkühler 4 Stunden lang gekocht. Zuerst schmolz die Hydroxysäure unter der Salzsäure, ging aber schließlich allmählich in Lösung. Die Lösung wurde erkalten und über Nacht stehen gelassen.

Es hatten sich am Boden farblose, durchsichtige,

krystallinische Tafeln abgeschieden, die beim Umkrystallisieren aus wenig Wasser in ähnlicher Krystallform gewonnen werden konnten. Die Blättchen näherten sich dann allerdings mehr der Nadelform.

Der Schmelzpunkt lag bei 127°. Eine Schmelzpunktsmischprobe mit der ursprünglichen α-Hydroxysäure zeigte eine Schmelzpunktsdepression unter 100°.

Analyse :.

0,1183 g Substanz lieferten
0,2986 g CO_2 und
0,0656 g H_2O.

Gefunden :	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_3$:
C — 68,8 %	C — 68,48 %
H — 6,17 %	H — 6,25 %

Wie bei den andern bisher untersuchten β, γ-ungesättigten α-Hydroxysäuren, so hat auch hier eine Umlagerung in die isomere γ-Ketonsäure stattgefunden.

Dieselbe ist identisch mit der von Claus [1] auf anderem Wege erhaltenen Säure $C_{11}H_{12}O_3$:

Einwirkung von Natronlauge auf die α-Hydroxysäure $C_{11}H_{12}O_3$.

Auf Grund der Untersuchungen von Fittig und Petkow [2] sollte sich die α-Hydroxysäure beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge in die α-Ketonsäure umlagern lassen.

[1] B. XX, 1378.
[2] Liebig's Annalen **299**, 28.

Die von mir angestellten Versuche zeigten aber, daß in diesem Falle die Reaktion in anderer Weise verläuft, indem die Destillation eines Öles zu beobachten war, das auf eine stattfindende Zersetzung hindeutet.

Der schließlich erhaltene Körper wurde in folgender Weise gewonnen:

0,3 g der α-Hydroxysäure $C_{11}H_{12}O_3$ wurden mit 30 ccm einer 4 %-igen Natronlauge übergossen und zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Hydroxysäure war langsam in Lösung gegangen, bevor die ganze Lösung zu sieden begann. Kurz vor diesem Zeitpunkte konnte im Kühler die Destillation eines Öles beobachtet werden. Nach dem Erkalten durch ein gehärtetes Filter filtriert, wurde das Filtrat mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Es fiel ein weißer Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt und dann in Sodalösung gelöst wurde.

Die alkalische Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert.

Der entstandene weiße Niederschlag wurde aus Benzol umkrystallisiert, aus dem er sich in kleinen, farblosen Schuppen vom Schmelzpunkt 117° ausschied. Wegen der äußerst geringen Ausbeute konnte nur eine Analyse gemacht und dazu sehr wenig Substanz angewandt werden.

0, 064 g Substanz lieferten
0,1819 g CO_2 und
0,0408 g H_2O.

In Prozenten ausgedrückt für:

C — 77,52 %
H — 7,07 %

Diese Werte lassen sich am besten verstehen, wenn der Körper 19 C-Atome enthält, was aber darauf hindeutet,

daß die ursprüngliche Säure von 11 C-Atomen sich mit abgespaltenem Aldehyd

$$CH_3 . C_6H_4 . CHO \quad (1:4)$$

kondensiert hat.

Die mir zur Verfügung stehenden Quantitäten reichten leider nicht aus, um weitere Untersuchungen auszuführen.

CURRICULUM VITAE.

Ich wurde am 18. Oktober 1880 zu Peterswaldau in Schlesien geboren. Ich besuchte die Königl. Mittelschule zu Schweidnitz, schließlich die Königl. Ober-Realschule zu Breslau. Im Sommer-Semester 1898 bezog ich die Großh. Technische Hochschule zu Darmstadt, wo ich zunächst Maschinenbau, dann Chemie, National-Ökonomie und Börsenwesen studierte. Während des Sommersemesters 1902 studierte ich in Bern ebenfalls Chemie und National-Ökonomie. Im Wintersemester 1902/3 siedelte ich nach Straßburg i. Els. über, wo ich unter Leitung des Herrn Prof. Dr. E. Erlenmeyer die vorliegende Dissertation anfertigte. Schließlich bezog ich die Universität Freiburg (Schweiz) und bestand hier am 22. März 1906 die mündliche Doktorprüfung.

Ich besuchte u. a. Vorlesungen und Übungen bei folgenden Herren in :

Darmstadt : Pfarr (Maschinenbau), Staedel, Kolb, Dieffenbach (Chemie), Berghoff-Ising (National-Ökonomie), Schering, Zeisig (Physik).

Bern : Friedheim (Chemie), Balzer (Geologie), Forster (Physik), Oncken (National-Ökonomie).

Straßburg i. Els. : Erlenmeyer (Chemie), Braun (Physik).

Freiburg : Bistrzycki (Chemie), v. Kowalski (Physik), de Girard (Geologie).

Allen meinen Lehrern spreche ich auch an dieser Stelle nochmals meinen besten Dank aus.

Freiburg (Schweiz). — St.-Paulus-Druckerei.